



### III-310 – ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE LODO PRIMÁRIO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CROMO

**Diane Leal Guimarães**

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano franco – CTCC.

**André Luiz Figueira de Brito<sup>(1)</sup>**

Químico pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Meio ambiente e desenvolvimento pela UFFB. Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Professor da Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Arruda Câmara 637, Santo Antônio – Campina Grande – PB. CEP: 58 103-273 - Brasil - Tel: (83) 9917-8708 e-mail: [andre@deq.ufcg.edu.br](mailto:andre@deq.ufcg.edu.br) e [WWW.labger.pro.br](http://WWW.labger.pro.br)

#### RESUMO

O lodo primário resultante de estação de tratamento de efluentes de curtume é classificado de acordo com a Norma 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, como Classe I, ou seja, perigoso, representando um problema para as empresas, no tocante ao seu gerenciamento. Atualmente, o lodo tem sido lançado em rios ou enterrado no solo e depositado nos pátios das indústrias, constituindo-se num passivo ambiental. O objetivo principal deste trabalho foi realizar o tratamento do lodo e avaliar o material resultante da estabilização por solidificação aplicando o protocolo específico de avaliação. O presente trabalho foi realizado no laboratório de gestão ambiental e tratamento de resíduos - LABGER, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande. A pesquisa compreendeu: i) o planejamento do experimento (fatorial  $2^2$  com três pontos centrais), em que foram adotados os fatores a tempo e percentagem de lodo; ii) confecção dos corpos de provas e iii) a avaliação dos materiais submetidos à estabilização por solidificação. O melhor resultado foi para baixa quantidade de lodo e maior tempo de cura do material, ou seja, 2,5 e 5% de lodo e 28 dias. Neste caso, o tratamento com 2,5% de lodo foi denominado não perigoso e estabilizado por solidificação com restrição, enquanto que o tratamento com 5% foi denominado solidificado com restrição podendo ser disposto em célula especial em aterro sanitário industrial.

**PALAVRAS-CHAVE:** Estabilização por Solidificação, Resíduos Sólidos, Metais Pesados, Lodo

#### INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos industriais representam um problema para as empresas, no tocante ao seu gerenciamento. Estes resíduos podem prejudicar a saúde humana e contaminar o meio ambiente, além de implicarem em custo com o seu tratamento e disposição.

O lodo primário constitui um problema de gerenciamento na indústria, devido à dificuldade para a sua remoção da área industrial e para se encontrar locais adequados à sua disposição finais. Atualmente, este resíduo tem sido lançado em rios ou enterrado no solo, acarretando danos ao meio ambiente por conter elementos químicos tóxicos (BRITO et al., 2002).

A estabilização por solidificação (E/S) é utilizada há mais de 50 anos para o tratamento de resíduos industriais. O início desta prática ocorreu, principalmente, na metade do século XX para o tratamento de resíduos radioativos (SPENCE e SHI, 2005).

O objetivo maior da E/S é a redução da mobilidade dos contaminantes basicamente por duas vias (BRITO, 2007): retenção em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade e transformação química em uma forma menos solúvel.

O processo de E/S para o tratamento de resíduos industriais perigosos apresenta-se como uma alternativa viável para o tratamento e/ou atenuação de contaminantes perigosos, antes de sua disposição final e/ou utilização.



A E/S consiste em tratar resíduos perigosos, utilizando-se aglomerantes capazes de aprisionar os componentes do resíduo em um material sólido estável, com periculosidade reduzida e minimizando a sua capacidade de lixiviação para o meio ambiente. Vários autores têm estudado a estabilização por solidificação e recomendado o seu uso para tratar resíduos perigosos, além de mostrar os mecanismos de imobilização e retenção de metais em matrizes de cimento Portland (ADASKA et al, 1998; CONNER, 1990; POON *et al.* 2003; POLETTINI *et al.* 2001).

No Brasil, vários trabalhos realizados aplicam a E/S para tratar resíduos sólidos industriais de diversas indústrias (MARAGNO et al, 1996; Pinto, 2005; PRIM et al, 2004). Por exemplo, o trabalho de PINTO (2005) contribuiu como alternativa para tratamento de lodo de curtume, por apresentar redução na lixiviação, e conseqüentemente menor lançamento de metais pesados no meio ambiente. O trabalho de PRIM et al. 2004, contribuiu para tratar resíduos da indústria de construção civil.

Este trabalho tem a finalidade de avaliar os materiais E/S em consonância com a legislação existente no país, além de avaliar a melhor relação entre o percentual de lodo primário e tempo de preparação dos corpos de prova.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de resíduos – LABGER ([WWW.labger.pro.br](http://WWW.labger.pro.br)) da UFCG, localizado em Campina Grande – PB.

O trabalho foi dividido em 03 etapas:

### 1ª Etapa: Planejamento do Experimento

Na primeira, foi realizado o planejamento do experimento, em que foi utilizado o fatorial  $2^2$  com três pontos centrais.

Os fatores adotados foram tempo de estabilização por solidificação (7, 14 e 28 dias) e percentagem de lodo (5, 25 e 45%). Em seguida foi avaliado o teor de cromo no lixiviado e no extrato solubilizado, além da resistência à compressão no material E/S. A Tabela 1 mostra a matriz de entrada dos dados.

**Tabela 1 - Matriz de entrada dos dados do experimento no MINITAB® 15.0**

Corpos de prova	Fator tempo (t)	Fator percentagem (p)	Interação txp	Nível do fator tempo	Nível do Fator %	Variável Resposta (VR)
A	-1	-1	+	7	5	$Y_1$
B	+1	-1	-	28	5	$Y_2$
C	-1	+1	-	7	45	$Y_3$
D	+1	+1	+	28	45	$Y_4$
E <sub>1</sub>	0	0	0	14	25	$Y_5$
E <sub>2</sub>	0	0	0	14	25	$Y_6$
E <sub>3</sub>	0	0	0	14	25	$Y_7$

Fonte: Montgomery e Runger(2003)



## **2ª Etapa: Preparação dos Corpos de prova**

Na segunda etapa foi realizada a preparação dos corpos de prova da seguinte forma:

- Inicialmente, o aglomerante (argamassa) foi pesado, utilizando-se uma balança semi-analítica com precisão de 0,01 g);
- O resíduo de lodo (contaminante) também foi pesado separadamente;
- O aglomerante e o contaminante foram bem misturados e, em seguida, postos em contato com a água. A partir do contato da mistura com água iniciou-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de prova;
- Em seguida a mistura foi homogeneizada em presença de água, de forma que se obteve uma massa homogênea;
- O interior do molde foi lubrificado com óleo mineral (lubrificante de automóvel tipo: SAE ), para facilitar o desmolde dos corpos de prova;
- A mistura foi colocada aos poucos no interior do molde, tendo-se o cuidado de comprimir bem com um bastão de vidro e batendo a base do molde sobre a bancada do laboratório, para evitar a formação de vazios nos corpos de prova;
- Uma placa de vidro de 70 mm por 70 mm de aresta e de 5 mm de espessura, também lubrificada com óleo mineral, foi colocada na superfície do molde, para evitar perda de água.
- O material ficou em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta. Após este período, os corpos de prova foram retirados do molde e deixados por um período de 7, 14 ou 28 dias de preparação da amostra.

A Figura 1(a) mostra o molde cilíndrico com a placa de vidro utilizada e alguns dos corpos de prova preparados na Figura 1(b).



**Figura 1 - Molde cilíndrico utilizado e corpos de prova preparados**

## **3ª Etapa: Avaliação dos Materiais Estabilizados por Solidificação**

Na terceira etapa foi realizada a avaliação dos materiais E/S por meio dos ensaios de lixiviação, solubilização e resistência à compressão.

O ensaio de resistência à compressão foi realizado conforme Norma ABNT NBR 7215 (ABNT, 1996). Este ensaio é usado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica. A resistência à compressão, portanto, é importante para avaliar a integridade do material E/S, visando garantir a sua integridade na fase de disposição final do material tratado.



No ensaio de lixiviação, as amostras foram colocadas em frascos de vidro com tampas plásticas rosqueáveis, juntamente com 2000 mL de água destilada, ou seja numa relação líquido-sólido (L/S) igual a 20:1, mais solução lixiviante (ácido acético glacial p.a. da marca VETEC e água destilada). Em seguida a solução foi submetida à agitação, em equipamento rotativo, com 30 rotações por minuto e tempo de contato com o meio lixiviante igual a  $18 \pm 2$  horas (ABNT NBR 10.005, 2004a).

Quanto ao ensaio de solubilização, ele se caracteriza por usar amostra triturada, numa relação L/S igual a 4:1 e repouso por sete dias a temperatura ambiente. No ensaio, amostras de 100 g dos corpos de prova foram colocadas em frascos plásticos de 1000 mL. Em seguida foram adicionados 400 mL de água destilada. Os metais foram quantificados após repouso por 7 dias, em temperatura de 25°C (ABNT NBR 10.006, 2004b).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão apresentados em relação aos ensaios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão (RC) realizada nos corpos de prova (CP), em que o melhor resultado foi para 28 dias de E/S e 5% de lodo.

**Tabela 2 - Resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão**

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator Percentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Percentagem	Resistência à Compressão (MPa)
A	-1	-1	7	5	1,9824
B	+1	-1	28	5	3,3205
C	-1	+1	7	45	0,6900
D	+1	+1	28	45	0,1982
E <sub>1</sub>	0	0	14	25	1,2886
E <sub>2</sub>	0	0	14	25	1,2885
E <sub>3</sub>	0	0	14	25	1,2887

A Tabela 3 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de resistência à compressão, baseado nos resultados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 3 - Análise de Variância (ANOVA) para resistência à compressão**

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeito principal	2	5,04586	2,52073	0,000
Interação t x p	1	0,83387	0,83887	0,000
Curvatura	1	0,11451	0,11451	0,000
Erro Residual	2	0,00000	0,00000	-
Puro Erro	2	0,00000	0,00000	-
Total	6	5,99924	-	-
$R^2 = 0,8410$	$R^2_{\max} = 1$	-	-	-

G.L: Graus de liberdade; t: Tempo; p: Percentagem;  $R^2$ : Coeficiente de Determinação;  $R^2_{\max}$ : percentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB 15.0 (2008).

Os dados apresentados na Tabela 3 mostram efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e percentagem de lodo), interação e curvatura. A variação explicável para o modelo é igual a 84,10%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 100%, ou seja o modelo consegue explicar totalmente a variação.

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para o ensaio de lixiviação realizado nos corpos de prova (CP), em que o melhor resultado foi para 7 e 28 dias de E/S e 5 % de lodo. (o percentual de lodo apresentou maior influencia nos resultados).



Tabela 4 – Resultados obtidos para o ensaio de lixiviação - Cromo

CP	Fator Tempo (t) Cód.	Fator Porcentagem (p) Cód.	Nível do fator Tempo	Nível do fator Porcentagem	Lixiviação- Cromo (mg.kg <sup>-1</sup> )
A	-1	-1	7	5	558,28
B	+1	-1	28	5	568,84
C	-1	+1	7	45	3319,96
D	+1	+1	28	45	3951,40
E <sub>1</sub>	0	0	14	25	1579,82
E <sub>2</sub>	0	0	14	25	1589,82
E <sub>3</sub>	0	0	14	25	1597,81

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de lixiviação do metal pesado cromo, em que houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (tempo e porcentagem de lodo), interação e curvatura, pois, os valores de P foram todos menores que 0,05.(se o valor P for  $\leq 0,05$  há significância do resultado).

Tabela 5 - Análise de variância (ANOVA) para o ensaio de lixiviação - Cromo

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeito principal	2	9540962	4770481	0,000
Interação t x p	1	96373	96373	0,001
Curvatura	1	446708	446708	0,000
Erro Residual	2	162	81	-
Puro Erro	2	162	81	-
Total	6	1008426	-	-
R <sup>2</sup> = 0,9461	R <sup>2</sup> max =1,0	-	-	-

G.L: Graus de liberdade; t: Tempo; p: Porcentagem; R<sup>2</sup>: Coeficiente de Determinação, R<sup>2</sup>max: porcentagem máxima de variação explicável.

Fonte: MINITAB 15.0 (2008).

Na Tabela 5 o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) foi igual a 94,61% e a variação máxima explicável dos dados foi igual a 100%.

Como a curvatura foi significativa, não há linearidade entre as variáveis e os modelos que descreveram satisfatoriamente os pontos estão apresentados nas expressões 1 e 2. O teste de curvatura é válido para planejamentos fatoriais 2<sup>k</sup> com pontos centrais e testa a linearidade do modelo

$$\hat{RC} = 1,289 + 0,211Tempo - 1,103Perc - 0,458tempoxPerc + 0,258Tempo^2 \quad (1)$$

$$\hat{Lix}(Cr) = 1589,1 + 160,5Tempo + 1536,1Perc + 155,2TempoxPerc + 510,5Tempo^2 \quad (2)$$

A partir dos dados obtidos do planejamento experimental fatorial 2<sup>2</sup> com 3 pontos centrais, foi possível ampliar o fator percentual de lodo para o nível de 2,5% e manter o nível de 28 dias para o fator tempo. A otimização tomou por base os melhores resultados obtidos, ou seja, do nível do fator tempo de cura (28 dias) e do fator percentual de lodo (5% de lodo).



A escolha de usar 2,5% de lodo foi devido ao fato que o material resultante da E/S para os níveis de 5, 25 e 45% de lodo primário apresentou características contaminantes (valor de cromo acima dos limites máximos permissíveis). Neste caso, foi realizado experimento com 2,5 de lodo de curtume (tratamento F).

A Tabela 6 apresenta os dados obtidos para a integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes para os corpos de prova com 28 dias e 2,5% de lodo (tratamento F).

**Tabela 6 - Valores médios para o processo otimizado - Tratamento F (28 dias, 2,5% de lodo)**

INTEGRIDADE/DURABILIDADE	
Ensaio	Resultado obtido
Resistência à compressão (MPa)	4,18
IMOBILIZAÇÃO DO CONTAMINANTE	
Ensaio	Resultado Obtido Cromo
Lixiviação I ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	96,0
Solubilização ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	1,23

Comparando-se os resultados obtidos nos ensaios realizados no corpo de prova F na Tabela 6 (28 dias e 2,5% de lodo), com os valores apresentados nas Tabela 2 e 4 observou-se que a resistência à compressão melhorou consideravelmente o valor, e o teor de cromo foi reduzido para valores abaixo de  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Valor recomendado).

O valor obtido para resistência à compressão ficou 318,00% maior que o LMP (1 MPa)

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O fator tempo e percentagem de lodo primário influenciaram na resistência à compressão e lixiviação/solubilização dos contaminantes.

O melhor resultado foi para baixa quantidade de lodo e maior tempo de cura do material final, ou seja, 2,5 e 5% de lodo e 28 dias, que representaram, respectivamente, 97,79% e 86,58% de eficiência de redução de cromo.

Com a E/S foi possível classificar e indicar as rotas de disposição e utilização do material final. Neste caso, o tratamento com 2,5% de lodo foi denominado não perigoso e estabilizado por solidificação com restrição, enquanto que o tratamento com 5% foi denominado solidificado com restrição podendo ser disposto em célula especial em aterro sanitário industrial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 7.215: Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996. 8 p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.005: Procedimentos para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004<sub>a</sub>. 16p.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.006: Procedimentos para obtenção de extrato de solubilizado de resíduos sólidos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004<sub>b</sub>. 3p.
4. BRITO, A.L.F. Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – UFSC, Florianópolis, 2007.
5. CONNER, J.R. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
6. MARAGNO, A. L. C. ; POVINELLI, J. ; OLIVEIRA, R. C. Solidificação de Areias de Fundação e de Lodo Gerado em Curtumes em Matrizes de Cimento. XXV Congresso Internacional AIDIS, 1996, México, [ Anais....], México: ABES, 1996.
7. MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 15.0, 2008.



8. MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros. 2ª Ed. LTC Editora. São Paulo, 2003, 463p.
9. PINTO, C.A; HAMASSAKI, L.T; DIAS, F.R.V; DWECK, J; BUCHLER, J.M. Estudo da estabilização por solidificação em cimento do resíduo do curtimento do couro contendo cromo. In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 14., 2002, Natal. [Anais eletrônicos...]. Natal: COBEQ, 2002. CD-ROM.
10. POLLETINE, A; POMI,R; SIRINI; TESTA, F. Properties of Portland Cement – Stabilized MSWI Fly Ashes. Journal of Hazardous Materials. v. 88, n.1, p.123-138, 2001.
11. POON, C.S; QIAO, X.C; LIN, Z.S. Pozzolanic properties of reject fly ash in blended cement pastes. Cement and Concrete Research. n.33, p.1857-1865, 2003.
12. PRIM;E.C; BRITO, A.L. F; CASTILHOS JR, A.B; SOARES,S.R. influencia dos fatores tempo de cura e percentual de lodo têxtil na E/S com cimento. VII Seminário Nacional de São Paulo São Paulo/SC, 2004.v1,n.1. CD-ROM
13. SPENCE, R.D.; SHI, C. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.